

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 42 09 549 A 1**

21 Aktenzeichen: P 42 09 549.2
22 Anmeldetag: 24. 3. 92
40 Offenlegungstag: 30. 9. 93

51 Int. Cl. 3:
C 10 J 3/64
F 23 G 5/027
C 02 F 1/04

DE 42 09 549 A 1

21 Anmelder:
VAW Aluminium AG, 53117 Bonn, DE

24 Vertreter:
Müller-Wolff, T., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 53721
Siegburg

27 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

- 54 Verfahren zur thermischen Behandlung von Reststoffen, z.B. zur Trennung und Verwertung von Metallverbunden mit organischen Anteilen, mittels einer Kombination aus Pyrolyse und Vergasung
- 57 Verfahren zur thermischen Behandlung von Reststoffen z. B. zur Trennung und Verwertung von Metallverbunden mit organischen Anteilen mittels einer Kombination aus Pyrolyse und Vergasung.

DE 42 09 549 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von Reststoffen, z. B. zur Rückgewinnung und Verwertung von metallhaltigen Mehrstoffverbindungen, die auch organische Komponenten enthalten. Solche Reststoffe fallen z. B. bei der getrennten Erfassung oder Sortierung von Verpackungsmaterialien oder als Produktionsrückstände an.

Es ist bekannt, daß Reststoffe durch pyrolytische Behandlung aufgeschlossenen und in eine Gas- und eine Feststofffraktionen getrennt werden können. Weiterhin sind Verfahren bekannt, die die beim Pyrolyseprozeß anfallende Gasphase in Verbrennungseinrichtungen, in Einzelfällen gemeinsam mit dem nicht direkt verwertbaren Feststoff aus der Fraktionierung, einsetzen und energetisch verwerten. Die damit verbundene "Dioxinproblematik" führt zu einem erheblichen Aufwand bei der Reinigung der dabei anfallenden Rauchgase. Auch die Nutzung der prozeßinternen anfallenden Abwärme, z. B. zur Beheizung des Pyrolyseofens, ist nur mit einer aufwendigen Anlageaufrüstung zu realisieren.

Aus DE-A 24 32 504 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Abfall bei einer Temperatur von 300 bis 600°C unter Luftabschluß pyrolysiert und das dabei erhaltene Schmelzgas kontinuierlich durch ein glühendes Koksbett geleitet wird. Im Koksbett wird das Schmelzgas zu einem Brenngas umgewandelt. Das Koksbett wird dabei durch den anfallenden Schmelzkohl und/oder durch andere Kohlenstoffträger, wie z. B. Holzkohle oder Braunkohlen-Schmelzkohl und zugeleitetem vorgewärmter Frischluft gebildet. Dem Koksbett wird dabei soviel vorgewärmte Frischluft zugeführt, daß ein Temperaturniveau von 1000 bis 1200°C gehalten und eine Spaltung der im Schmelzgas enthaltenen längeren Molekülketten stattfinden kann. Es ist von Nachteil für die Umweltverträglichkeit einer solchen Anlage, daß der im Koksbett anfallende Reststoff nicht aufgeschmolzen wird und auf einer Deponie abgelagert werden muß. Schadstoffe wie Schwermetallverbindungen sind aber nicht eluatisch im Reststoff eingebunden, so daß sie mit der Zeit ausgewaschen bzw. ausgelaugt werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur thermischen Behandlung von Reststoffen zu schaffen, bei dem das in den organischen Anteilen der Reststoffe enthaltene Energiepotential auf möglichst hohem Niveau einer Verwertung zugeführt, enthaltene Wertstoffe separiert und enthaltene Schadstoffpotentiale zerstört bzw. in unschädliche Formen überführt und die Bildung neuer Schadstoffe unterbunden werden kann. Dabei sollen nur geringfügige Mengen Reststoffe anfallen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß mittels einer Pyrolyse bei 300 bis 700°C zunächst eine thermische Auftrennung der Reststoffe in einen Gas- und einen Feststoffstrom durchgeführt wird. Aus dem Feststoffstrom werden anschließend die durch die Pyrolyse aufgeschlossenen Wertstoffe wie z. B. Metalle abgetrennt. Die verbleibenden Feststoffe werden gemeinsam mit der in der Pyrolyse anfallenden Gasphase einer Vergasungseinrichtung zugeführt, in der die in den Stoffströmen enthaltenen organischen Anteile mit sauerstoffangereicherter Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von erfindungsgemäß > 1300°C in ein Brenngas vergast werden, so daß die enthaltenen Ascheanteile aufgeschmolzen und als Schlacke abgezogen werden können. Durch schnelle Abkühlung der Schlacke in einem Wasserbad werden enthaltene Schadstoffanteile

wie Schwermetallverbindungen eluatisch eingebunden. Die Schlacke kann anschließend wie Hochofenschlacke verwertet werden.

Aus Untersuchungen an mehreren Pyrolyseanlagen ist bekannt, daß bei Vorhandensein von Chlor bzw. chlororganischen Verbindungen im Einsatzmaterial unter den jeweiligen Pyrolysebedingungen polychlorierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Dioxine und Furane nicht vollständig zerstört oder auch gebildet werden können. Dies trifft insbesondere bei niedrigen Pyrolysetemperaturen (300 bis 700°C) zu. Die polychlorierten Kohlenwasserstoffe sind dann nahezu vollständig in der Gasphase enthalten. Auch durch den Einsatz der Gasphase in einer Hochtemperaturverbrennung ist die Fracht der polychlorierten Kohlenwasserstoffe nicht vollständig zu reduzieren, zumal bei entsprechenden Sauerstoffgehalten im Verbrennungsabgas die Gefahr einer Koksbildung dieser Verbindung besteht (Denova-Synthese). Dies führt zu einem erhöhten Aufwand bei der Reinigung der anfallenden Verbrennungsabgase.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß bis zur Entfernung der Chloranteile der gesamte Prozeßablauf incl. der Vergasung unter reduzierenden Bedingungen betrieben wird. Das Vorhandensein von freiem Sauerstoff wird in allen Prozeßabschnitten auf ein Minimum reduziert. Es ist bekannt, daß solche Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Reduzierung polychlorierter Kohlenwasserstoffe besonders vorteilhaft sind. Zudem sorgt ein hohes Temperaturniveau in der Vergasungseinrichtung von > 1300°C in Verbindung mit entsprechenden Verweilzeiten für eine vollständige Spaltung der chlororganischen Verbindungen, so daß der gesamte verbrennbare Chlor in Chlorwasserstoff umgewandelt wird. Bevor eine vollständige Oxidation (Verbrennung) der organischen Anteile bei entsprechenden Sauerstoffüberschüssen stattfindet, sind durch geeignete und erprobte Reinigungsschritte die Chlorwasserstoffanteile aus dem Brenngas zu entfernen. Damit ist sowohl die Bildung wie auch die Rekombination von polychlorierten Kohlenwasserstoffen bei der Verbrennung des gereinigten Brenngases auszuschließen.

Das gereinigte Brenngas wird erfindungsgemäß zur Beheizung des Pyrolyseofens und/oder zur Deckung des Energiebedarfs bei der Einschmelzung der abgetrennten Metallanteile verbrannt. Gasüberschüsse können zur Versorgung anderer Energieverbraucher und/oder zur Erzeugung von Chemierohstoffen genutzt werden.

Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt. Es handelt sich hier um ein Verfahren zur Rückgewinnung von metallischen Anteilen aus Verbundstoffen, die neben den Metallen auch organische Anteile aufweisen.

Dabei wird das Einsatzmaterial zunächst der Pyrolyse (1) zugeführt und unter weitestgehendem Abschluß von Luftsauerstoff auf Temperaturen von 300 bis 700°C indirekt erwärmt. Die dabei entstehende Gasphase wird mittels einer Verdichtereinheit (2) der Vergasung (3) zugeführt. Die Verdichtereinheit ist als Strahlverdichter ausgeführt und wird mit in 7 überhitzten Dampf aus 6 betrieben. Die Feststoffphase wird in 4 derart aufbereitet, daß durch die Pyrolyse aufgeschlossene, verwertbare Metallbestandteile separiert und in 5 aufgeschmolzen werden können. Die verbleibende Feststoffphase wird ebenfalls der Vergasung (3) zugeführt.

Die Vergasung ist vorzugsweise als Flugsstromvergaser ausgeführt. Sie wird mit Sauerstoff oder mit sauerstoffangereicherter Luft betrieben, so daß Vergasungs-

temperaturen von $> 1300^{\circ}\text{C}$ erzielbar sind. Zur Reduzierung der Rußbildung wird dem Vergaser eigenerzeugter Dampf aus 6 zugegeben. Durch die Vergasung werden die organischen Anteile, die in den zugeführten Stoffströmen Prozeßgas und Feststoffphase enthalten sind, in ein Synthesegas umgewandelt. Das Synthesegas enthält als Hauptkomponenten Kohlenmono (CO), Wasserstoff (H_2), Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf. Die in den Stoffströmen enthaltenen anorganischen bzw. mineralischen Anteile werden aufgeschmolzen, über ein Wasserbad am Fuß des Vergasers abgetrennt und als Schlacke abgezogen.

Die fühlbare Wärme des Synthesegases wird in 6 zur Erzeugung von Prozeßdampf ausgenutzt. Der Prozeßdampf wird anlagenintern zur Reduzierung der Rußbildung im Vergaser (3), zur Eindampfung in der Prozeßwasserbehandlung (9) sowie nach einer Überhitzung in 7 als Treibmedium zur Prozeßgasverdichtung (2) eingesetzt.

In 8 findet die Reinigung des Synthesegases statt. Schadstoffkomponenten wie z. B. Chlorwasserstoff (HCl), Schwefelwasserstoff (H_2S) und Ammoniak (NH_3) werden über Waschwasserkreisläufe absorbiert. Das beladene Waschwasser wird in der Prozeßwasserbehandlung (9) u. a. mittels Eindampfung unter Ausnutzung des eigenerzeugten Prozeßdampfes gereinigt und anschließend erneut zur Synthesegaswäsche genutzt. Die bei der Eindampfung des Waschwassers anfallenden Salze werden entsorgt. Bei Pyrolyse und Vergasung entstehendes Bildungswasser fällt nach der Prozeßwasserbehandlung als Überschuß an und kann als Brauchwasser Verwendung finden.

Das gereinigte Synthesegas wird durch Verbrennung anlagenintern zur Abdeckung des Wärmebedarfs der Gesamtanlage, z. B. bei der Pyrolyse (1), der Dampfübertragung (7) sowie der Metalleinschmelzung (5) genutzt. Weitere anlageninterne Synthesegasverbraucher wie z. B. eine Inertgaserzeugung sind denkbar. Die fühlbaren Restwärmen der bei der Verbrennung des Synthesegases anfallenden Rauchgase können zur Verbrennungsluftvorwärmung (10) genutzt werden.

Zusammenfassend sind folgende Besonderheiten des Verfahrens festzuhalten:

— Das in den Einsatzstoffen enthaltene Wertstoffpotential wird vollständig ausgenutzt.

Die Energieinhalte der zu behandelnden Einsatzstoffe werden auf hohem Niveau fast vollständig anlagenintern genutzt. Der Bedarf an Primärenergie, der gerade bei der Metalleinschmelzung nicht unerheblich ist, wird auf ein Minimum reduziert.

Die nach der Behandlung verbleibende Reststofffracht beschränkt sich auf die nach der Prozeßwasserbehandlung anfallenden Salze. Je nach Schadstoffgehalt der Einsatzstoffe beträgt dieser Stoffstrom max. 5% der Einsatzmenge.

Die Emissionsfrachten der Gesamtanlage können auf ein Minimum beschränkt werden, da eine Reduzierung der Schadstoffe vor deren Verdünnung (Verbrennung) wesentlich wirkungsvoller durchgeführt werden kann.

Die Bildung neuer Schadstoffe wird durch die Zusammenstellung der einzelnen Verfahrensschritte nahezu vollständig ausgeschlossen.

Patentsprüche

1. Verfahren zur thermischen Behandlung von Reststoffen z. B. zur Trennung und Verwertung von Metallverbunden mit organischen Anteilen, dadurch gekennzeichnet, daß

a. die Reststoffe mittels einer Pyrolyse bei 300 bis 700°C in eine Gas- und eine Feststoffphase getrennt und aufgeschlossen werden,

b. aus der Feststoffphase, sofern vorhanden verwertbare Produkte abgetrennt und die verbleibende Feststoffphase gemeinsam mit der Gasphase bei Temperaturen von $> 1300^{\circ}\text{C}$ mit sauerstoffangereicherter Luft oder Sauerstoff zu Brenngas vergast wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Temperaturniveau des Brenngases zur Erzeugung von Prozeßdampf genutzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeßdampf durch Verbrennung von gereinigtem Brenngas überhitzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dampf zur Reduzierung der Rußbildung der Vergasung zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eigenerzeugter Prozeßdampf der Vergasung zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Transport der nach der Pyrolyse anfallenden Gasphase in die Vergasung durch Heißdampf erfolgt, der in geeigneten Verdichtern als Treibmittel eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Transport eigenerzeugter, überhitzter Dampf eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Brenngas zur Reduzierung der Schadstofffracht einer Reinigung unterzogen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe der Gasreinigung als trockene Staubscheidung ausgelegt ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der trockenen Gasentstaubung anfallenden Feststoffe erneut der Vergasung zugeführt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasreinigung als nasse Gaswäsche ausgelegt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Gasreinigung anfallenden Waschwässer zur Reduzierung der Salzfracht in einer Eindampfanlage behandelt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindampfung mittels eigenerzeugtem Prozeßdampf betrieben wird.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Eindampfung behandelte Waschwasser erneut zur Gasreinigung eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Pyrolyse erforderliche Temperaturniveau durch Verbrennung von gereinigtem Brenngas eingestellt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die fühlbare Wärme, der bei der Verbrennung von gereinigtem Brenngas entstehenden Rauchgase zur Luftvorwärmung genutzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Pyrolyse aus der Feststoffphase abgetrennte Metallanteile in einem Schmelzprozeß weiterbehandelt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmebedarf des Schmelzprozesses zumindest teilweise durch Verbrennung von gereinigtem Brenngas abgedeckt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

